

Rec'd PCT/PTO 28 SEP 2004
PCT/JP 03/05091

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

22.04.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 6月 6日

出願番号

Application Number:

特願2002-166260

[ST.10/C]:

[JP2002-166260]

REC'D 13 JUN 2003

WIPO PCT

出願人

Applicant(s):

クラレケミカル株式会社
本田技研工業株式会社
鹿島石油株式会社

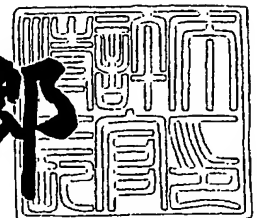
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 5月27日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3039490

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願
 【整理番号】 K00914NP00
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 C01B 31/08
 H01G 9/04

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2045 番地の 1 株式会社クラレ内
 【氏名】 須郷 望

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 2045 番地の 1 株式会社クラレ内
 【氏名】 岩崎 秀治

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1621 番地 株式会社クラレ内
 【氏名】 北村 隆範

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県備前市鶴海 4342 クラレケミカル株式会社内
 【氏名】 岡田 輝弘

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県和光市中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所内
 【氏名】 藤野 健

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県鹿島郡神栖町東和田 4 番地 鹿島石油株式会社内
 【氏名】 河淵 祐二

【特許出願人】

【識別番号】 390001177
 【氏名又は名称】 クラレケミカル株式会社
 【代表者】 佐藤 正見

【特許出願人】

【識別番号】 000005326
 【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社
 【代表者】 吉野 浩行

【特許出願人】

【識別番号】 000181343
 【氏名又は名称】 鹿島石油株式会社
 【代表者】 高橋 雅博

【代理人】

【識別番号】 100095588
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 田治米 恵子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009977
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 活性炭の製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 以下の工程：

炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合する混合工程；

該混合工程で得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒する造粒工程；

該造粒工程で得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水する脱水工程；

及び

該脱水工程で得られた脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る賦活工程を有することを特徴とする活性炭の製造方法。

【請求項 2】 造粒工程における造粒処理温度が 8 0℃以上である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】 造粒工程における造粒処理圧力が 0. 0 1～3 0 0 T o r r であり、造粒処理温度が 9 0～1 4 0℃である請求項 1 又は 2 記載の製造方法。

【請求項 4】 造粒工程で得られる造粒物の最大径が 5 0 m m 以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 5】 脱水工程における脱水処理温度が 2 0 0℃以上である請求項 1～4 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 6】 脱水工程における脱水処理圧力が 0. 0 1～1 0 T o r r であり、脱水処理温度が 2 0 0～4 0 0℃である請求項 1～5 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 7】 炭素質材料が、易黒鉛系の炭素質材料である請求項 1～6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 8】 炭素質材料が、メソフェーズピッチ系炭素繊維である請求項 1～6 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 9】 メソフェーズピッチ系炭素繊維が、光学的異方性相を 5 0 体積%以上含有するピッチ系炭素繊維である請求項 8 記載の製造方法。

【請求項 1 0】 混合工程で使用する炭素質材料が、長軸方向の最大長 5 0

0 μ m以下の粒である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 1】 アルカリ金属水酸化物が、平均粒径 1 m m以下の大きさの粒である請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 2】 アルカリ金属水酸化物が、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムである請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 3】 混合工程において、炭素質材料 1 重量部に対しアルカリ金属水酸化物を 1 重量部以上混合する請求項 1 ～ 1 2 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 4】 賦活工程における賦活処理温度が、5 0 0℃～9 0 0℃である請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 1 5】 請求項 1 ～ 1 4 のいずれかに記載の製造方法により得られた活性炭。

【請求項 1 6】 請求項 1 5 に記載の活性炭と、少なくともバインダー及び導電性フィラーを混合して成形してなる分極性電極。

【請求項 1 7】 金属含有量が 3 0 0 p p m以下である請求項 1 6 記載の分極性電極。

【請求項 1 8】 鉄、銅及びニッケルの含有量がそれぞれ 2 0 p p m以下である請求項 1 6 又は 1 7 記載の分極性電極。

【請求項 1 9】 該分極性電極の電極密度が 0 . 8 0 g / c c 以上である請求項 1 6 ～ 1 8 のいずれかに記載の分極性電極。

【請求項 2 0】 請求項 1 6 ～ 1 9 のいずれかに記載の分極性電極を有する電気二重層キャパシタ。

【請求項 2 1】 静電容量が 3 0 F / c c 以上である請求項 2 0 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 2 2】 定電流による充電と定電流による放電からなる充放電を 5 0 0 回繰り返した後の静電容量保持率が 9 0 % 以上である請求項 2 0 又は 2 1 記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、活性炭の製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタに関する。さらに詳しくは、炭素質材料を固体状態を保ったままでアルカリ処理し、賦活して活性炭を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

活性炭は、触媒や触媒担体用途の他、優れた吸着性能を利用して、空気浄化、溶剤回収、排煙脱硫・脱硝、各種産業排水の処理などの用途に多く使用されている。近年、バックアップ電源、補助電源として電気二重層キャパシタが注目を集めており、活性炭の電気二重層キャパシタの電極としての性能に着目した開発が広くなされている。活性炭を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタは静電容量に優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、需要も急成長している。また、最近では、従来のメモリーバックアップ電源等の小型化に加え、モーター等の補助電源に使われるような大容量製品の開発も行われている。

【0003】

電気二重層キャパシタの原理は古くから知られていたが、実際にデバイスとして使用され始めたのは近年に至ってからである。電気二重層キャパシタの静電容量は、電気二重層の形成される分極性電極の表面積、単位面積当たりの電気二重層容量や電極の抵抗等によって主に支配されている。実用面では、単位体積当たりの静電容量を高くし、電気二重層キャパシタの体積を小さくするために、電極自体の密度を高めることも重要である。従来、電気二重層キャパシタ向け活性炭としては、(1)樹脂材料、椰子殻、ピッチ及び石炭などを水蒸気、ガスなどの酸性条件下で賦活した活性炭（株式会社 シーエムシー「大容量キャパシタ技術と材料」（1998）参照）、(2)上記(1)で適用された材料をKOHなど強酸化力を有する薬品によって賦活した活性炭（特公昭62-61529号公報、特開平10-199767号公報など）などが使用されてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

前述したように、キャパシタ用の電極としては、高い静電容量且つ低抵抗が要

望されている。しかしながら、前記（１）の方法で得た活性炭を使用した場合、十分な静電容量を得ることが出来ず、必要な静電容量を得るためには、大型のデバイスになってしまう。また、前記（２）に開示された方法によれば、水酸化カリウムなどの強酸化力を有する賦活剤を用いて高温で賦活することにより、ある程度高容量の活性炭を得ることができる。しかしながら、従来行われていたアルカリ賦活は、熔融アルカリ中に炭素質材料を投入する方式であり、危険を伴う熔融状態のアルカリを取り扱うことは必至であった。しかも、従来の炭素質材料のアルカリ賦活技術は、このような安全性の問題に加え、装置の腐食については全く考慮されておらず、工業的に有利に実施できるものであるとは到底言い難いものであった。

【0005】

特開2002-104817号公報に粒状の等方性ピッチを原料とする活性炭が開示されており、200℃以下で等方性ピッチとKOHとの粒状混合物の少なくとも表面を湿潤状態とするピッチの湿潤化工程と、400℃以下で該湿潤工程を消失させて固相状態とするピッチの固体化工程と、400℃を越える温度で固体状態を維持したまま熱処理するピッチの熱処理工程からなる活性炭の製造方法が記載されている。アルカリによる装置の腐食を低減させるにはアルカリと装置の接触をできるだけ少なくすればよく、かかる観点から固体状態での処理は極めて有効な方法であるといえる。しかしながら、上記公報の開示によれば形状維持が困難であり、かかる方法によってもアルカリによる装置の腐食は依然として解決されるものではないことが判明した。

【0006】

したがって、本発明の目的は、アルカリによる装置の腐食を低減することができ、安全性の点でも優れる活性炭の製造方法、該活性炭を用いた分極性電極、該分極性電極を用いた電気二重層キャパシタを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合し、造粒し、脱水し、しかる

後に賦活処理を行えば、混合、造粒、脱水、賦活などの工程における装置の腐食を大幅に軽減することができることを見出し、本発明に至った。

【0008】

すなわち、本発明は、以下の工程：

炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合する混合工程；

該混合工程で得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒する造粒工程；

該造粒工程で得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水する脱水工程；

及び

該脱水工程で得られた脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る賦活工程を有することを特徴とする活性炭の製造方法を提供する。

【0009】

また、本発明は、このようにして得た活性炭と、少なくともバインダー及び導電性フィラーを混合して成形した分極性電極を提供し、また、かかる分極性電極を組み込んだ電気二重層キャパシタを提供する。本発明の特徴は、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物を全て固体状態で取り扱うことにあり、かかる製造方法によって、安全性に優れ、アルカリ賦活活性炭を製造する際に生じていた装置の腐食を大幅に低減することができることを見出されたことは極めて画期的なことである。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の活性炭の製造方法は、以下の工程：

炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合する混合工程；

該混合工程で得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒する造粒工程；

該造粒工程で得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水する脱水工程；

及び

該脱水工程で得られた脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る賦活工程を有する。

【0011】

本発明の製造方法の最大の特徴は、混合工程、造粒工程、脱水工程及び賦活工程を全て固体状態を保ったまま実施する点にある。これらの各工程において固体状態を保つ一つの手法としては、従来の製造方法に比べて相対的に低温で処理することが挙げられる。かかる低温処理によって、従来必須であった溶融したアルカリ金属水酸化物を取り扱うことなく、すなわち、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物の混合物は全て固体状態を保ったまま賦活処理に供することができ、これらの工程で使用される装置及び賦活で使用される装置の腐食が大幅に低減され、安全の面でも遥かに優れた活性炭の製造方法となる。なお、本発明でいう固体状態とは、固体状態を保っている限り、混合物の表面が湿潤状態になっていてもよい。

【0012】

まず、本発明における混合工程で使用する原材料について説明する。

【0013】

本発明に使用する炭素質材料としては、賦活することによって活性炭化するものであればとくに制限はなく、植物系、鉱物系、天然素材及び合成素材などから広く選択することができる。具体的には、植物系の炭素質材料として、木材、木炭、ヤシ殻などの果実殻、鉱物系の炭素質材料として、石油系及び／又は石炭系ピッチ、コークス、天然素材として、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維、合成素材として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂などを例示することができる。

【0014】

好ましい炭素質材料としては、易黒鉛系の炭素質材料、例えば、コークス、石油ピッチ、メソフェーズピッチ、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアクリロニトリルなどを出発原料とするものが挙げられる。

【0015】

中でも、炭素質材料としては、メソフェーズピッチ系炭素繊維が好ましく、メ

ソフェーズピッチ系炭素繊維としては、導電性に優れる点から光学的異方性相を50体積%以上、好ましくは80体積%以上含有するピッチが望ましい。

【0016】

炭素質材料の形状は限定されるものではなく、粒状、微粉状、繊維状、シート状など種々の形状のものを使用することができる。

【0017】

繊維状又はシート状の炭素質材料としては、木綿などの天然セルロース繊維、ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨンなどの再生セルロース繊維、パルプ繊維、ポリビニルアルコール繊維、エチレンビニルアルコール繊維、フェノール繊維などの合成繊維などの織布又は不織布、フィルム、フェルト、シート状物を例示することができる。

【0018】

本発明において、炭素質材料は好ましくは粉碎して使用されるが、アルカリ金属水酸化物とよく混合し、後述する賦活処理を有効に進めるため、長軸方向の最大長さが500 μ m以下のものを使用することが好ましく、200 μ m以下のものを使用することがより好ましい。長軸方向の最大長さは、例えば、無作為に抽出した炭素質材料の粉碎物を電子顕微鏡写真を観察することによって確認することができる。粉碎はコーンクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、ディスククラッシャー、ロータリークラッシャー、ボールミル、遠心ローラミル、リングロールミル、遠心ボールミルなど公知の粉碎機で行うことができる。

【0019】

本発明に使用されるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどの粒状物、又はこれらの混合物が挙げられるが、静電容量の大きな炭素質材料を得るには、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムを使用するのが好ましい。これらのアルカリ金属水酸化物は、一般に市販されているものを使用することが可能である。

【0020】

含水量という見地から、このようなアルカリ金属水酸化物としては、1～20重量%のものが好ましく、取扱いの点から1～10重量%のものがより好ましい。

【 0 0 2 1 】

本発明において、アルカリ金属水酸化物は好ましくは粉碎して使用されるが、平均粒子の大きさという見地から、このようなアルカリ金属水酸化物としては、平均粒径 1 mm 以下のものが好ましい。粉碎には、炭素質材料の粉碎の際に使用したものと同様の粉碎機を使用することができる。特に、アルカリ金属水酸化物が塊状物である場合は、前記のような粉碎機により粉碎して粒状とすればよい。なお、本発明において、粒状とは、球状、破碎状、粉状などの細粒状態のもの一般を広く意味する。

【 0 0 2 2 】

次に、本発明の活性炭の製造方法について工程毎に説明する。

【 0 0 2 3 】

(混合工程)

まず、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合する。このとき、できるだけ均一になるように十分に混合する。また、ここで固体状態とは、混合物が固体状態となっていることを意味する。この工程で用いる混合機としては、特に限定されるものではなく、公知の回転容器型混合機や固定容器型混合機などが用いられるが、均一な混合が得られる点で回転容器型混合機を用いるのがよい。

【 0 0 2 4 】

通常、アルカリ金属水酸化物は吸湿性であるので、混合は乾燥空気や乾燥窒素などの雰囲気下で吸湿を避けて実施するのが望ましい。混合機の材質は腐食をできるだけ低減させる点からニッケルとするのが好ましい。

【 0 0 2 5 】

混合する温度はとくに限定されず、通常は室温下で十分である。アルカリ金属水酸化物の使用量は、あまり少ないと賦活処理が均一かつ十分に行われなないことにより目的とする炭素材料の性質にばらつきが生じることがあり、また、逆に多すぎる場合には、経済的でないだけでなく、賦活が進行しすぎることがあり、その結果、炭素質材料重量当たりの静電容量は増加する傾向にはあるものの、炭

素質材料体積当たりの静電容量は低下することがある。したがって、アルカリ金属水酸化物の使用量は、重量割合で炭素質材料 1 に対して 1 以上、好ましくは炭素質材料 1 に対して 1. 2 ～ 4、さらに好ましくは炭素質材料 1 に対して 1. 3 ～ 3 で実施するのがよい。

【 0 0 2 6 】

(造粒工程)

次に、混合工程で得られた混合物をその固体状態を保ったまま、好ましくは球状に造粒する。ここで、造粒処理条件としては、固体状態が保たれることを前提として、造粒処理温度が低すぎると造粒効果が発現しないので、好ましくは 8 0 ℃ 以上である。このときの造粒処理圧力は特に限定されない。より好ましい造粒処理条件としては、造粒処理圧力 0. 0 1 ～ 3 0 0 T o r r の減圧下、造粒処理温度 9 0 ～ 1 4 0 ℃ という条件が挙げられる。このような造粒処理温度に到達するまでの昇温速度は限定されないが、0. 1 ～ 1 0 ℃ / 分程度で実施すればよい。

【 0 0 2 7 】

造粒処理は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下で行ってもよい。造粒は前記混合機で実施することができるが、造粒物があまり大きいと、脱水斑が生じたり、混合物の内部まで十分に賦活が行われず、賦活斑が起こることがあるので、最大径 5 0 m m 以下の大きさとするのが好ましい。また、あまり小さいと、粉化して容器の壁に付着しやすくなり、容器から取り出しにくくなるので、最大径 1 m m ～ 3 0 m m とするのがさらに好ましい。造粒物の粒径は使用する混合機の回転により調節することができる。

【 0 0 2 8 】

(脱水工程)

次に、造粒工程で得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水処理し、粒状の脱水物（即ち、脱水された造粒物）を得る。脱水処理は前記と同じ混合機で実施することもできるが、別の混合機を使用してもよい。ここで、造粒処理条件としては、固体状態が保たれることを前提として、脱水処理温度があまり低すぎると脱水が十分でない傾向があり、また、あまり高すぎると脱水が十分に行われ

ないうちに賦活が起こるため、脱水処理温度は200℃以上である。より好ましい脱水処理条件としては、脱水処理圧力が0.01~10 Torrの減圧下、脱水処理温度が200℃~400℃という条件が挙げられる。

【0029】

また、固体状態を保持するために、昇温速度を調整することが好ましい。昇温速度は、減圧度にもよるが、0.1~10℃/分が好ましく、0.2~5℃/分がより好ましい。窒素などの不活性ガスの通流下で行ってもよい。

【0030】

(賦活工程)

次に、脱水工程で得られた脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る。ここで、賦活処理は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で、バッチ又は連続で行うことができる。賦活処理温度は、あまり高すぎると活性炭の表面積は増大するが電気二重層キャパシタとしたときの静電容量が小さくなり、賦活処理で生成する金属カリウムが蒸発するため、危険性が著しく高くなる。また、賦活処理温度をあまり低くすると、賦活処理によってガス化されて系外に除去される微細な構造が除去されないため、例えば電極材料として使用した時の電気抵抗が大きくなる。したがって、賦活処理温度は、好ましくは500℃~900℃、より好ましくは550℃~800℃である。

【0031】

賦活処理を行うにあたって、所定の賦活処理温度まで昇温する必要があるが、急激な昇温は粒状の脱水物の形状維持の点で好ましいことではなく、またあまり緩慢な昇温では電気二重層キャパシタとしての性能が十分発現しないことがあるので、通常50℃~1000℃/時間という昇温度速度を採用することが好ましい。なお、賦活処理前に、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを通流させて粒状の脱水物(脱水された造粒物)をより乾燥させるのが望ましい。

【0032】

アルカリ金属水酸化物として、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを使用した場合には、賦活処理温度が各々650℃及び730℃付近で、得られる活性炭の静電容量が臨界的に増加する。この場合の賦活処理の昇温速度は、例えば、窒

温から好ましくは毎分4℃前後である。

【0033】

賦活装置としては、従来公知の回転式、流動式、移動式などの賦活装置が採用される。賦活装置の材質は腐食をできるだけ低減させる点からニッケルを主成分とする材質のものを使用するのが好ましい。

【0034】

賦活処理に際し、不活性ガスを賦活装置内に通流させる場合には、反応の方式によっても異なるが、通常不活性ガスの賦活装置中での移動速度が、0.01 cm/分以上となるように通流させるのがよく、0.1 cm/分以上とするのがより好ましい。

【0035】

賦活処理終了後、得られた処理物を冷却する。冷却は、処理物（活性炭）の燃焼を抑制するために、窒素、アルゴンなどの不活性ガス気流下で行うのがよい。次いで、常法により、処理物を水洗してアルカリ金属分を除き、乾燥し、目的とする活性炭を得ることができる。

【0036】

前述したように、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物の混合物は全て固体状態を保ったままで処理される。すなわち、混合物は溶融することなく賦活まで一貫して処理されるので、酸化腐食を著しく低減することができる。

【0037】

従って、本発明によれば、装置自身の腐食が少ないため工業的に有利にアルカリ賦活を行うことができるだけでなく、活性炭中に含まれる金属分を著しく低減させること、好ましくは300 ppm以下に低減させることができる。特に、鉄、銅及びニッケルの含有量をそれぞれ好ましくは20 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下に低減させることができる。かかる活性炭を成型して得た分極性電極を使用することにより、自己放電性に優れた電気二重層キャパシタを製造できる。

【0038】

また、このような分極性電極としては、電極密度が小さすぎると電極面積が大

きくなり、電気二重層キャパシタが大きくなり過ぎるので、好ましくは0.80 g/cc以上であるものが好ましい。

【0039】

本発明の製造方法により得られた活性炭を用いて電気二重層キャパシタ用の分極性電極を製造するには、通常知られた方法を適用することが可能である。例えば、市販されている、ポリビニリデンフロライド、ポリテトラフロロエチレンなどバインダーとして知られた物質やカーボンブラックなどの導電性材料を必要に応じて、数%程度まで加えてよく混練した後、金型に入れて加圧成形したり、圧延してシート化し、必要な形状に打ちぬくことで電極に成形することが出来る。その際、必要に応じて、アルコールやN-メチルピロリドンなどの有機化合物や水などの溶剤、分散剤、各種添加物を使用してもよい。また、熱を加えることも可能である。必要以上に高い温度は、使用したバインダー成分の劣化だけでなく、活性炭成分の表面構造による物性、例えば比表面積などに影響を与えるため、その温度条件を考慮しなければならないことは言うまでもない。

【0040】

なお、成形時に、導電性カーボンなどの導電性物質を添加し、電極の抵抗を低下させてもよい。これは、分極性電極の内部抵抗を下げ、電極体積を小さくするのに有効である。また、前述したようなシート電極の他、混練物を集電体に塗布して塗布電極としてもよい。

【0041】

以上説明した分極性電極は、図1（概略断面図）に示すような電気二重層キャパシタの電極として有用である。図1のキャパシタを構成する各構成要素は、本発明による分極性電極を使用する以外は、公知の電気二重層キャパシタと同様の構成とすることができ、例えば、図中、1及び2はアルミニウムなどからなる集電部材、3及び4は本発明の活性炭からなる分極性電極、5はポリプロピレン不織布などから構成されるセパレータ、6はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリブチレンなどから構成されるガスケット、7はステンレスなどの素材で構成されるケースを示す。

【0042】

なお、電気二重層キャパシタとして機能させるためには、ケース 7 内に、テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフロロボレートなど公知の電解質を、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、アセトニトリルなどのニトリル類、 α -メチル- γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルフォルムアミドなどのアミド類などの溶媒に溶解した電解液を封入する必要がある。

【0043】

図 1 に示した構成の電気二重層キャパシタは、本発明の活性炭を使用しているため、静電容量が 30 F/cc 以上のものとするのが可能である。しかも、定電流による充電と定電流による放電からなる充放電を少なくとも 500 回繰り返した後も静電容量保持率を 90% 以上に保持することができる。

【0044】

【実施例】

本発明を実施例により具体的に説明する。

【0045】

なお、実施例及び比較例において、静電容量は、到達電圧 2.5 V まで、電極表面積あたり 3 mA/cm^2 で定電流充電し、2.5 V で 30 分定電圧下補充電し、そして補充電完了後、 3 mA/cm^2 で放電し、その時点から 1.2 V ~ 1.0 V までの放電傾きから算出した。

【0046】

また、内部抵抗は、充電完了後、1 秒間回路解放し、解放直前の充電電流値と電圧降下 ΔV より $\Delta V = RI$ の関係より内部抵抗 R を求めた。

【0047】

実施例 1

石油の分解残渣を熱処理して得たメトラ-軟化点 285°C の光学的異方性ピッチを幅 2 mm のスリット中に直径 0.2 mm の紡糸孔を 1000 個有するノズルを用いてメルトブロー紡糸し、不融化处理及び炭化处理してメソフェーズピッチ炭素繊維を製造した。

【0048】

温度計及び攪拌機を装着した300 mL（ミリリットル）のガラス製セパラブルフラスコに、長軸方向の最大長さが200 μ m以下に粉碎した光学的異方性ピッチ繊維50 g及び平均粒径1 mm以下に破碎した95%水酸化カリウム100 gを加え、窒素を200 mL/分で通流しながら10 rpmで攪拌した。反応器をオイルバスにて加温し、系内温度160℃で1時間加熱攪拌した後、熱源を取り去り、さらに1時間窒素を通流しながら攪拌して造粒物を得た。造粒物は20 mm以下の大きさであった。次いで、該造粒物を1.5 Torrの減圧下、2℃/分の昇温速度で300℃まで5時間かけて脱水を行った。

【0049】

温度計を装着した2インチの横型ニッケル製反応器に、上記造粒物24 gを入れ、系中を窒素で置換した後、100 mL/分の窒素気流下、700℃まで、200℃/時間で昇温した。700℃に達した後、1時間保持し、その後室温まで2時間かけて冷却した。蒸留水バブラーを通した窒素を1時間通流した後、水50 mLに投入した。1 N塩酸水200 mLを加えて、8時間で中和洗浄し、蒸留水3 Lを用いて連続的に洗浄し、塩類を除去し、乾燥して活性炭6.2 gを得た。

【0050】

該活性炭100 mgを、硝酸200 mL、次いで過塩素酸20 mLで湿式分解した後、ICP発光法によって、残存する金属分を測定した。ニッケルの含有量は8 ppmであった。

【0051】

該活性炭をさらに平均粒径5～20 μ mに粉碎して粉末活性炭とし、該粉末活性炭80重量%、導電性カーボン10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練、調製した。次いで、該混練物をロール圧延によって厚さ300 μ mのシートに成形し、打ち抜き器を用いて直径2 cmの円形に打ち抜いた後、減圧下150℃で4時間乾燥してシート状の電極を作製した。

【0052】

これを、露点-80℃以下のグローボックス中で、図1に示すように、ステン

レス製のケースに、集電部材、シート状の分極性電極、ポリプロピレン不織布製のセパレータ、シート状の分極性電極、集電部材をこの順に積層した後、1モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に含浸せしめ、ポリプロピレン製の絶縁ガasketを用いて、ステンレスケースの上蓋にかしめ封印した。日置電機製電気二重層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、2.5 Vまでの定電流、充放電サイクルテスト10回を行い、静電容量及び内部抵抗を測定した。放電カーブから定法にて求めた静電容量の平均値は、32.2 F/ccであった。内部抵抗は、充電完了後、1秒間回路解放し、その時の電圧降下 ΔV より求めた。また、静電容量保持率は、2.5 Vまで充電した後、開放し、100時間後の電圧を求め、初期の電圧からの保持率を求めた。結果を表1に示す。

【0053】

実施例2

実施例1において、窒素気流に変え、系内を減圧150 Torrとして行った以外は、実施例1と同様にして造粒し、実施例1と同様にして活性炭6.4 gを得た。活性炭中のニッケル含有量は9 ppmであった。静電容量、内部抵抗および静電容量保持率を測定した結果を表1に示す。

【0054】

比較例1

実施例1において、長軸方向の長さが2 mmの未粉碎光学的異方性ピッチ繊維8 g及び平均粒径が5 mmの未粉碎95% KOH 16 gを使用した以外は、実施例1と同様にして活性炭6.8 gを得た。該活性炭中のニッケル含有量は32 ppmであった。静電容量、内部抵抗および静電容量保持率を測定した結果を表1に示す。

【0055】

実施例3

実施例1において、到達温度を750℃とした以外は、実施例1と同様に行い、活性炭6.0 gを得た。活性炭中のニッケル含有量は4.4 ppmであった。静電容量、内部抵抗および静電容量保持率を測定した結果を表1に示す。

【0056】

実施例 4

温度計を装着した直径400mm、長さ300mmのニッケル製回分式外熱タイプのロータリーキルン容器に、長軸方向の最大長さが200 μ m以下に粉碎した光学的異方性ピッチ0.7kg及び平均粒径1mm以下に粉碎した95%水酸化カリウム1.3kgを加え、0.3Torrの減圧下、30rpmで回転させた。ロータリーキルンを0.5℃/分の速度で昇温し、100℃まで加熱した後、回転数と減圧をこのまま維持しながら電源を切り、冷却し、造粒物を得た。造粒物は30mm以下の大きさであった。同一のロータリーキルンを使用し、30rpmで回転させながら前記造粒物を0.3Torrの減圧下、0.5℃/分の速度で320℃まで昇温し、その温度で1時間保持して、脱水を行った。

【0057】

次いで、温度計を装着した直径200mm、長さ300mmのニッケル製ロータリーキルンに、上記造粒物500gを仕込み、窒素ガスを100mL/分で流しながら、回転数6rpmで昇温して200℃/時間で昇温した。730℃で3時間保持した後、300℃まで4時間かけて冷却し、窒素ガスに代えて炭酸ガスを300mL/分で流しながら室温まで冷却し、水中に取り出した。0.6N塩酸水2.5Lを加え、中和を3回繰り返した後、蒸留水2.5Lを用いて5回洗浄し、乾燥して148gの活性炭を得た。活性炭中のニッケル含有量は6.8ppmであった。静電容量、内部抵抗および静電容量保持率を測定した結果を表1に示す。

【0058】

比較例 2

温度計を装着した直径6インチの縦型ニッケル製反応容器に、長軸方向の長さが2mmの未粉碎光学的異方性ピッチ300gとフレーク状の95%水酸化カリウム600gの混合物を仕込み、電気炉内部に静置した。反応容器上部空間に窒素ガスを100mL/分で流しながら200℃/時間の昇温速度で室温から730℃まで加熱し、3時間保持した。反応容器を電気炉から取り出し、300℃まで冷却し、窒素ガスを炭酸ガスに切り替え、引き続き室温まで冷却した。仕込み

時の高さは25cmであったが、焼成後は30cmになっており、底部から約80cmの高さまで発泡した痕跡が認められた。

【0059】

焼成後、反応容器を開放したところ、反応容器の内面と黒色化した焼成物の表面に青白い閃光が発生し、続いて赤色化した後、多量の白煙を伴いながら飛び散るように激しく燃焼した。燃焼は2時間続いた。

【0060】

焼成物を、焼成物の3倍量の水で溶解して取り出し、0.6Nの塩酸水2.5Lを加え、中和を3回繰り返した後、蒸留水2.5Lで5回洗浄した。乾燥後の活性炭は249gであり、活性炭中のニッケル含有量は1050ppmであった。

【0061】

【表1】

実施例 比較例	容量 (F/cc)	静電容量 保持率(%)	内部抵抗 (Ω)
実施例1	32.2	91.4	16
実施例2	31.3	90.3	14
実施例3	30.8	88.6	14
比較例1	27.4	62.2	27
実施例4	21.6	49.3	36

【0062】

参考例1：複合体1の製造

温度計及び攪拌機を装着した300mLガラス製セパラブルフラスコに、ヤシ殻を900℃で乾留、炭化した20 μ m以下の炭素質材料粉末50g及び平均粒径1mm以下に破碎した95%水酸化カリウム100gを加え、窒素200mL/分の気流下、10rpmで攪拌した。セパラブルフラスコをオイルバスにて加温し、系内温度160℃で1時間加熱攪拌した後、熱源を取り去り、更に1時間窒素を流通しながら攪拌して複合体1を得た。

【0063】

実施例 5

温度計を装着した 2 インチの横型ニッケル製反応器に、参考例 1 で調製した複合体 24 g を入れ、系中を窒素で置換した後、100 mL/分の窒素気流下、700℃まで、200℃/時間で昇温した。700℃に達した後、1 時間保持し、その後室温まで 2 時間かけて冷却した。蒸留水バブラーを通した窒素を 1 時間通流した後、水 50 mL に投入した。1 N 塩酸水 200 mL を加えて、8 時間で中和洗浄し、さらに蒸留水 3 L を用いて連続的に洗浄し、塩類を除去し、乾燥して活性炭 5.2 g を得た。

【0064】

得られた活性炭 100 mg を硝酸 200 mL、次いで過塩素酸 20 mL で湿式分解した後、ICP 発光法によって、残存する金属分を測定したところ、ニッケルの含有量は 6.7 ppm であった。

【0065】

活性炭をさらに平均粒径 5~20 μ m に粉碎して粉末活性炭とし、該粉末活性炭 80 重量%、導電性カーボン 10 重量%、ポリテトラフルオロエチレン 10 重量% からなる混合物を混練、調製した。次いで、該混練物をロール圧延によって厚さ 300 μ m のシートに成形し、打ち抜き器を用いて直径 2 cm の円形に打ち抜いた。減圧下、150℃で 4 時間乾燥してシート状の電極を作製した。

【0066】

これを、露点 -80℃以下のグローボックス中で、図 1 に示すように、ステンレス製のケースに、集電部材、シート状の分極性電極、ポリプロピレン不織布製のセパレータ、シート状の分極性電極、集電部材をこの順に積層した後、1 モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に含浸せしめ、ポリプロピレン製の絶縁ガスをケットを用いて、ステンレス上蓋にかしめ封印した。日置電機製電気二重層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、2.5 V までの定電流、充放電サイクルテスト 10 回を行い、静電容量及び内部抵抗を測定した。放電カーブより定法にて求めた静電容量の平均値は、21 F/cc であった。また、内部抵抗は、充電完了後、1

秒間回路解放し、その時の電圧降下 ΔV より求めた。結果を表 2 に示す。

【0067】

参考例 2：複合体 2 の製造

参考例 1 において、窒素気流に代え、系内を減圧 150 Torr とした以外は、参考例 1 と同様にして、複合体 2 を得た。

【0068】

実施例 6

実施例 5 において、複合体 1 の代わりに複合体 2 を使用した以外は、実施例 5 と同様にして活性炭 5.3 g を得た。得られた活性炭中のニッケル含有量は 3.77 ppm であった。静電容量及び内部抵抗を測定した結果を表 2 に示す。

【0069】

比較例 3

実施例 5 において、複合体 1 の代わりに、ヤシ殻を 900℃ で乾留、炭化して得た平均粒径 1 mm のヤシ殻粉末 8 g 及び未粉碎の 95% 水酸化カリウム 1.6 g を使用した以外は、実施例 1 と同様にして活性炭 6.8 g を得た。活性炭中のニッケル含有量は 111 ppm であった。静電容量及び内部抵抗を測定した結果を表 2 に示す。

【0070】

【表 2】

	静電容量 (F/cc)	内部抵抗 (Ω)
実施例 5	21	16
実施例 6	23	14
比較例 3	19	27

【0071】

参考例 3：複合体 3 の製造

温度計及び攪拌機を装着した 300 mL ガラス製セパラブルフラスコに、カネ

ボウ製ベルパールを500℃で乾留し、30 μ m以下に粉碎した炭素材50g及び平均粒径1mm以下に破碎した95%水酸化カリウム100gを加え、窒素200mL/分の気流下、10rpmで攪拌した。セパラブルフラスコをオイルバスにて加温し、系内温度160℃で1時間加熱攪拌した後、熱源を取り去り、更に1時間窒素を流通しながら攪拌して複合体3を得た。

【0072】

実施例7

温度計を装着した2インチの横型ニッケル製反応器に、24gの複合体3を入れ、系中を窒素で置換した後、100mL/分の窒素気流下、700℃まで、200℃/時間で昇温した。700℃に達した後、1時間保持し、その後室温まで2時間かけて冷却した。蒸留水バブラーを通した窒素を1時間通流した後、水50mLに投入した。1N塩酸水200mLを加えて、8時間で中和洗浄し、さらに蒸留水3Lを用いて連続的に洗浄し、塩類を除去し、乾燥して活性炭6.2gを得た。

【0073】

得られた活性炭100mgを硝酸200mL、次いで過塩素酸20mLで湿式分解した後、ICP発光法によって、残存する金属分を測定したところ、ニッケルの含有量は8ppmであった。

【0074】

活性炭をさらに平均粒径5~20 μ mに粉碎して粉末活性炭とし、該粉末活性炭80重量%、導電性カーボン10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練、調製した。次いで、該混練物をロール圧延によって厚さ300 μ mのシートに成形し、打ち抜き器を用いて直径2cmの円形に打ち抜いた。減圧下、150℃で4時間乾燥してシート状の電極を作製した。

【0075】

これを、露点-80℃以下のグローボックス中で、図1に示すように、ステンレスケースに、集電部材、分極性電極シート、ポリプロピレン不織布、分極性電極シート、集電部材をこの順に積層した後、1モルのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含有するプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に

含浸せしめ、ポリプロピレン製の絶縁ガasketを用いて、ステンレス上蓋にかしめ封印した。日置電機製電気二重層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、2.5 Vまでの定電流、充放電サイクルテスト10回を行い、静電容量及び内部抵抗を測定した。放電カーブより定法にて求めた静電容量の平均値は、26 F/ccであった。また、内部抵抗は、充電完了後、1秒間回路解放し、その時の電圧降下 ΔV より求めた。結果を表3に示す。

【0076】

参考例4：複合体4の製造

参考例3において、窒素気流に代え、系内を減圧150 Torrとした以外は、参考例3と同様にして、複合体4を得た。

【0077】

実施例8

実施例7において、複合体3の代わりに複合体4を使用した以外は、実施例7と同様にして活性炭6.4 gを得た。活性炭中のニッケル含有量は9 ppmであった。静電容量及び内部抵抗を測定した結果を表3に示す。

【0078】

比較例4

実施例7において、複合体3の代わりに、平均粒径0.1 mmのフェノール樹脂炭化物8 g及び未粉碎の95%水酸化カリウム16 gを使用した以外は、実施例7と同様にして活性炭6.8 gを得た。活性炭中のニッケル含有量は32 ppmであった。静電容量及び内部抵抗を測定した結果を表3に示す。

【0079】

実施例9

実施例7において、到達温度を75.0℃とした以外は、実施例7と同様に行い、活性炭6.0 gを得た。活性炭中のニッケル含有量は4.4 ppmであった。静電容量及び内部抵抗を測定した結果を表3に示す。

【0080】

実施例10

参考例3において、フェノール樹脂炭化物破砕物に代えてフェノール樹脂炭化

繊維を使用して複合体を製造した。実施例 7 において、これを用いた以外、実施例 7 と同様に行い、活性炭繊維 5.4 g を得た。活性炭中のニッケル含有量は 2.1 ppm であり、ミキサーで粉末化し、静電容量及び内部抵抗を測定した結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 1 】

参考例 5 : 複合体 5 の製造

エチレンービニルアルコール共重合体 100 g に硫酸 200 g を加えて、140℃、3 時間攪拌した。これを氷水 1000 g にあけ、水洗した後、酸縮合物を濾取し、更に蒸留水 10 L で洗浄、乾燥し、酸縮合物を 28 g 得た。これを参考例 3 に従って、水酸化カリウムと 56 g と混合し、複合体 5 を得た。

【 0 0 8 2 】

実施例 1 1

実施例 7 において、フェノール樹脂を参考例 5 で得た複合体 5 に代えた以外は、実施例 7 と同様に行い、活性炭 4.7 g を得た。活性炭中のニッケル含有量は 1.7 ppm であり、静電容量及び内部抵抗を測定した結果を表 3 に示す。

【 0 0 8 3 】

【表 3】

	静電容量 (F/cc)	内部抵抗 (Ω)
実施例 7	26.0	14
実施例 8	26.5	13
実施例 9	25.0	12
実施例 10	26.3	13
実施例 11	26.7	12
比較例 4	24.1	20

【 0 0 8 4 】

【発明の効果】

本発明により、固体状態を保ったまま、炭素質材料をアルカリ処理し、賦活する活性炭の製造方法を提供することができる。本発明によれば、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物を全て固体状態で取り扱うことができるので、安全性に優れるとともに、アルカリ賦活活性炭を製造する際に生じていた装置の腐食を大幅に低減することができる。得られた活性炭は金属含有量が少ないため、成形して分極性電極を作製し、電気二重層キャパシタに組み込んで使用した場合、静電容量が大きく、ショートの可能性を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

電気二重層キャパシタの一例を示す断面概略図である。

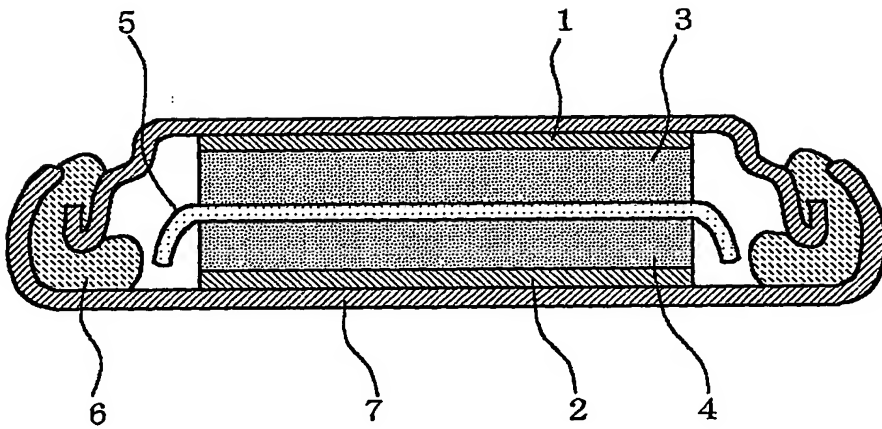
【符号の説明】

- 1, 2 集電部材、3, 4 分極性電極、5 セパレータ、6 ガasket、
7 ケース

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリによる装置の腐食を低減することができ、安全性の点でも優れる活性炭の製造方法、該活性炭を用いた分極性電極、該分極性電極を用いた電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合し、得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒し、得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水し、得られた粒状の脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る。造粒工程における好ましい造粒処理圧力は0.01～300 Torrであり、好ましい造粒処理温度は90～140℃である。脱水工程における好ましい脱水処理圧力は0.01～10 Torrであり、好ましい脱水処理温度は200～400℃である。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-166260
受付番号	50200825758
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 6月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 6月 6日

【特許出願人】

【識別番号】 390001177

【住所又は居所】 岡山県備前市鶴海4342

【氏名又は名称】 クラレケミカル株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000005326

【住所又は居所】 東京都港区南青山二丁目1番1号

【氏名又は名称】 本田技研工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000181343

【住所又は居所】 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

【氏名又は名称】 鹿島石油株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100095588

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所

【氏名又は名称】 田治米 登

【代理人】

【識別番号】 100094422

【住所又は居所】 神奈川県川崎市多摩区三田1-26-28 ニューウェル生田ビル201号室 田治米国際特許事務所

【氏名又は名称】 田治米 恵子

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390001177]

1. 変更年月日	1990年 9月26日
[変更理由]	新規登録
住 所	岡山県備前市鶴海4342
氏 名	クラレケミカル株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005326]

1. 変更年月日	1990年 9月 6日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都港区南青山二丁目1番1号
氏 名	本田技研工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000181343]

1. 変更年月日	2001年 1月16日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区虎ノ門2丁目10番1号
氏 名	鹿島石油株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.